

書誌

(19)【発行国】日本国特許庁(JP)
(12)【公報種別】公開特許公報(A)
(11)【公開番号】特開2001-143973(P2001-143973A)
(43)【公開日】平成13年5月25日(2001. 5. 25)
(54)【発明の名称】球状活性炭を主体とする高密度電極並びにこれを用いた電気二重層キャパシタ
(51)【国際特許分類第7版】

H01G 9/058
B01J 19/00 301
C01B 31/08
H01G 9/038

【FI】

B01J 19/00 301 E
C01B 31/08 A
H01G 9/00 301 A
301 D

【審査請求】未請求

【請求項の数】7

【出願形態】OL

【全頁数】10

(21)【出願番号】特願平11-323487

(22)【出願日】平成11年11月15日(1999. 11. 15)

(71)【出願人】

【識別番号】000000044

【氏名又は名称】旭硝子株式会社

【住所又は居所】東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72)【発明者】

【氏名】篠崎 泰夫

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】平塚 和也

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(72)【発明者】

【氏名】下山 徹

【住所又は居所】神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会社内

(74)【代理人】

【識別番号】100085947

【弁理士】

【氏名又は名称】小池 信夫

【テーマコード(参考)】

4G046

4G075

【Fターム(参考)】

4G046 HA03 HB00 HB02 HB05 HB06
4G075 AA27 AA62 AA63 BA05 BD14 BD16 CA57 CA63

要約

【(57)【要約】】

【課題】電気二重層キャパシタの電極として使用した場合に体積当たりの高い静電容量及び低抵抗が得られる高密度電極の提供。

【解決手段】平均粒径 $1\sim 10\mu\text{m}$ 、細孔容積 $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の球状活性炭50～95質量%、導電性付与材30質量%以下、及び高分子系結合材0.5～20質量%とを含有し、嵩密度 $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の電気二重層キャパシタ用高密度電極とする。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項1】平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ で、細孔容積が $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の球状活性炭50～95質量%と、導電性付与材30質量%以下と、及び高分子系結合材0.5～20質量%とを含有し、嵩密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用高密度電極。

【請求項2】前記球状活性炭が難黒鉛化炭素を賦活したものである請求項1に記載の高密度電極。

【請求項3】前記難黒鉛化炭素がフェノール樹脂を炭化したものである請求項2に記載の高密度電極。

【請求項4】前記球状活性炭は、粒子の顕微鏡画像上の投影断面積における平均円形度が0.8～1.0である請求項1～3のいずれかに記載の高密度電極。

【請求項5】請求項1～4のいずれかに記載の高密度電極を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ。

【請求項6】有機溶媒に電解質を溶解した有機系電解液を有する請求項5に記載の電気二重層キャパシタ。

【請求項7】有機系電解液における有機溶媒がエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル、スルホラン及びスルホラン誘導体からなる群から選ばれる1種以上であり、これに電解質として、 $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ 若しくは $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ (ここで R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 ClO_4^- 、 CF_3SO_3^- 又は $(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)\text{N}^+$ (ここで R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基を示す。)から選ばれるアニオンとからなる塩を溶解させた有機系電解液を有する請求項6に記載の電気二重層キャパシタ。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、球状活性炭を主体とした電気二重層キャパシタの高密度電極並びにこの電極を備えた電気二重層キャパシタに関する。

【0002】本発明の電気二重層キャパシタは、体積あたりのエネルギー密度が高く、各種携帯機器用電源、家電製品待機電源、光通信UPSおよび電気自動車動力電源などの広い用途に好適に利用できる。

【0003】

【従来の技術】電気二重層キャパシタとしては、集電体上に形成した活性炭を主体とする一対の電極の間にセパレータを挟んだ素子を、電解液と共に金属ケースと金属蓋と両者を絶縁するガasketによって金属ケース中に密封したコイン型、又は一対のシート状電極をセパレータを介して巻回してなる巻回素子を

電解液と共に金属ケース中に收容し、ケースの開口部から電解液が蒸発しないように封口した巻回型のものが知られている。

【0004】また、大電流大容量向けの用途として、多数のシート状電極を、セパレータを介して積層してなる素子が組み込まれた積層型の電気二重層キャパシタも提案されている(特開平4-154106号、特開平3-203311号、特開平4-286108号)。これは、矩形に成形されたシート状電極を正極及び負極とし、セパレータを介して交互に複数積層して積層素子とし、正極と負極の端部に正極リード部材及び負極リード部材をかしめにより接続した状態でケース中に收容し、素子に電解液を含浸して蓋で密閉するものである。

【0005】従来、電気二重層キャパシタの電解液には、電解質を高濃度に溶解させるために水やプロピレンカーボネートなどの高誘電率の溶媒が使用されており、又電極としては、その表面に形成される電気二重層の電荷が電気二重層キャパシタの容量(静電容量)に寄与することになるため、大比表面積を有する活性炭を主体とするものが用いられている。

【0006】電気二重層キャパシタに求められる要求性能として重要なものは、一般的にはa)高い静電容量、b)高いエネルギー密度、c)充放電サイクルを繰り返した場合の高い耐久性、d)低い内部抵抗などが挙げられる。

【0007】特に、電気自動車の動力電源等のごとき乗用車の搭載電源として用いられる電気二重層キャパシタの場合、容易に理解されるように、車内にできるだけ広い人の乗車空間や荷物の載置空間を確保するため、まず、電源自体として出来るだけ車内空間を占有せず少ない体積で大きな静電容量が得られることが最も強く求められる条件である。さらに、モーターを駆動し続ける電源として、内部抵抗が低く、かつ長期信頼性が高いものであることも強く要求される。

【0008】電気二重層キャパシタの単位体積あたりの静電容量を大きくするには、基本的には、単位重量あたりの静電容量が大きな活性炭を、所定の体積内に最大限に充填すればよい。

【0009】このように、単位体積あたりの静電容量を最大化するために、従来から下記のような種々の手法を用いて活性炭を電極に加工することが行われている。すなわち、【0010】a)活性炭粉末を硫酸等の電解液の溶媒を用いて混練してスラリー状とし、加圧プレスにより成形するもの(米国特許第3288641号)

【0011】b)活性炭粉末と電解液の混合物に必要な応じてポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEと表記する。)をバインダーとして加えた粘稠物からなるカーボンペーストを集電体上に塗布するもの(特公昭53-7025号、特公昭55-41015号)。

【0012】c)活性炭とPTFE等のバインダーと液状潤滑剤からなる混練物を予備成形した後、延伸または圧延してシート状に成形するもの(特開昭63-107011号、特開平2-235320号)。

【0013】d)活性炭粉末とPTFEを混合してペースト化し、集電体上に塗布・乾燥した後、PTFEの融点以上に加熱し、プレス成形するもの(特開平9-36005号)。

【0014】e)活性炭粉末と粉末状または粒状のフェノール樹脂を炭化せしめるとともに、フェノール樹脂の炭化物で活性炭粉末を結合して固体状電極を得るもの(日本特許第2778425号)。

【0015】本発明者らが検討したところによれば、活性炭粉末あるいは粒子を電極に加工するこれらの公知の方法では、単位体積あたりの静電容量が十分に高い電極を得ることは困難である。この理由の一つは、活性炭粉末をシート状の電極に成形する際の活性炭粉末の充填率が低いためと推定される。

【0016】通常活性炭は、おがくず、ヤシ殻等の植物由来の炭素源;コークス、ピッチ等石炭・石油系原料由来の炭素源;あるいはフェノール樹脂、フルフリルアルコール樹脂、塩化ビニル樹脂等の合成高分子系炭素源を、炭素化、賦活した炭素材を粉碎機で機械的に粉碎して微粉化したものが使用されている。かかる機械的粉碎によって得られた微粉状活性炭は、一様に不規則な角やとがりのある所謂破碎形状をしている。

【0017】本発明者らは、このような機械的に破碎された活性炭を上記したそれぞれの成形方法により電極に形成し、この断面を顕微鏡で詳細に観察したところ、いずれれも不規則な破碎形状をした活性炭粒子が、互いにブリッジングをおこし、電極内に過剰な空隙が多く形成されていることが明瞭に認められた。従来の活性炭を加工した電極は、このような過剰な空隙があるため、活性炭粉末の高密度な充填が妨げられ、単位体積あたりの静電容量を充分高くすることができないものと推察される。

【0018】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記した従来技術の問題点を解決し、単位体積あたり活性炭粉末が高密度に充填された電極を提供することであり、またこの高密度電極を使用した単位体積

あたりの静電容量が高く、内部抵抗が低く、かつ長期信頼性にも優れた電気二重層キャパシタを提供することである。

【0019】本発明者らは、かかる観点から鋭意検討した結果、形状が球状あるいは球状に近く、実質的に角やとがりのない、特定の粒径の活性炭を使用することにより、単位体積に活性炭が高密度に充填された高密度電極が得られることを見出した。本発明は、かかる知見によりなされるに到ったものである。

【0020】

【課題を解決するための手段】本発明に従えば、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ で、細孔容積が $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の球状活性炭50～95質量%と、導電性付与材30質量%以下と、及び高分子系結合材0.5～20質量%とを含有し、嵩密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上であることを特徴とする電気二重層キャパシタ用高密度電極（以下、本発明の電極と云う。）、が提供される。


【0021】また、本発明に従えば、このような高密度電極を備えてなることを特徴とする電気二重層キャパシタ（以下、本発明の電気二重層キャパシタと云う。）、が提供される。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。本発明においては、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ で、細孔容積が $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下の球状活性炭（以下、本発明における球状活性炭と云う。）を使用する。

【0023】従来球状の活性炭を電気二重層キャパシタの電極材料として用いた例としては、コールタールやコールタールピッチなどの石油系重質油等歴青物を加熱処理してメソフェーズ小球体（メソフェーズピッチ小球体）を生成させ、分離精製後炭化・賦活した球状活性炭を電極材料とすることが提案されている（特開平2-25227号）。しかしながら、メソフェーズ小球体の場合、炭化处理前の粒径を充分大きくすることが難しく、炭化处理後の球体が本発明で規定する粒子径より遙に小さいナノメートルのレベルになってしまい、電極を形成したときに内部抵抗の増大を招来するため、本発明の目的を達成することはできない。

【0024】なお、念のため述べれば、メソフェーズピッチ小球体に由来する球状活性炭は、その合成過程で必然的に形成される球状ピッチの形状がたまたま活性炭になるまで維持されたものであり、充填密度は高められるものの、その主たる目的は、通常の活性炭では得られない、 $2,000\sim 5,000\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $3,000\sim 4,500\text{m}^2/\text{g}$ と云う、高比表面積を利用しようとするものであり、本発明における球状活性炭とは、基本的な技術思想が異なるものである。

【0025】本発明における球状活性炭は、1に走査型電子顕微鏡写真として示したように、極めて真球度が高い球状粒子からなるものである。本発明においては、粒子を顕微鏡で観察した場合の粒子の投影断面積を使用して円形度を規定する。本発明に云う円形度とは、顕微鏡画像上の粒子の投影断面積に等しい円の周長を粒子の投影輪郭長で除した値として定義される。本発明の球状活性炭とは、円形度の平均が0.8～1.0、好ましくは0.9～1.0、より好ましくは0.95～1.0のものである。

【0026】なお、実際には、球状活性炭は、後述するような製造工程において、一部の粒子が破損し、角やとがり、表面の凹みが生じたりする場合がありますが、下記で規定する顕微鏡画像上での粒径が $1\mu\text{m}$ 以上の粒子の平均の円形度が上記規定する範囲に入っているものであれば、高密度電極を得るためには、実質的に問題はなく、これらも本発明で規定する球状活性炭として扱われる。また、同様にして破碎した活性炭を、本発明における球状活性炭に混合して使用することも可能である。この場合は、混合品について下記規定の円形度が上記規定の数値を満足するものであればよい。

【0027】本発明において粒子の粒径は、顕微鏡画像上の粒子の投影断面積を画像解析することによって算出され、当該粒子の面積と同一の面積を有する円の直径に相当する値で定義される。本発明では、この定義により、粒径が $1\mu\text{m}$ 未満とされた粒子は、平均円形度の算出には採用しない。円形度は、測定精度上、顕微鏡画像上で少なくとも100個以上、好ましくは200個以上の粒子の測定を行って平均を求める。

【0028】なお、本発明における球状活性炭は、平均粒径が $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にあるものである。平均粒径が $1\mu\text{m}$ より小さい場合は、電極をより高密度化できるものの、電極内の空隙が小さくなりすぎるので、電極内への電解液の含浸が不十分となり、電極内部抵抗の増大を招来する。一方、平均粒径が $10\mu\text{m}$ を超えると、電極を高密度化できず、キャパシタ単位体積あたりの静電容量が低下してしまうため好ましくない。

【0029】本発明において、平均粒径は、エタノール 50cm^3 に活性炭粉末0.1gを投入し、周波数

43KHz、出力45Wの超音波を10分以上照射して、粉末を充分分散させた後、エタノールを分散媒としたレーザ散乱法(リーズアンドノースラップ社製マイクロトラック2型粒度計を使用)で算出された累積体積50%粒径(D50)で示されたものである。

【0030】また、本発明における粒状活性炭は、細孔容積が $1.5\text{cm}^3/\text{g}$ 以下のものである。細孔容積がこの値を超えると、活性炭自体の嵩密度が小さくなるため、電極単位体積あたりに存在する活性炭粒子の個数は、充分に多くても、単位体積あたりの活性炭の重量が少ないため、結果的に単位体積あたりの静電容量が低くなることになり好ましくない。なお、細孔容積の下限は、特に規定するものではないが實際上 $0.3\text{cm}^3/\text{g}$ 以上であることが好ましい。

【0031】本発明における活性炭の細孔容積は、比表面積とともに、以下のようにしてカンタクローム(Quantachrome)社のオートソーブ1(Autosorb-1)(またはそれと同等の機能を有する装置でもよい)を使用して測定された値である。

【0032】すなわち、予め真空中で 200°C で12時間以上乾燥させた球状活性炭試料に液体窒素温度で窒素ガスを吸着させて得られた吸着等温線の相対圧力 $0.001\sim 0.05$ の範囲を、BET多点法で解析して、比表面積を算出するとともに、細孔容積は、上記吸着等温線の相対圧力 0.995 の点での窒素ガス吸着量から算出する。

【0033】なお、本発明における球状活性炭は、BET法で求めた比表面積が、好ましくは、

$100\sim 2,500\text{m}^2/\text{g}$ 、より好ましくは、 $1,000\sim 2,300\text{m}^2/\text{g}$ 、さらに好ましくは、

$1,500\sim 2,200\text{m}^2/\text{g}$ のものである。比表面積がこの範囲より小さいと活性炭の単位重量あたりの静電容量が小さくなり、この範囲より大きいと、嵩密度が低下するため、電極単位体積あたりに充填される活性炭重量が不足し、単位体積あたりの静電容量が不足する。

【0034】本発明の電極においては、以上のごとき球状活性炭を電極の全質量に対し $50\sim 95\%$ 、好ましくは $80\sim 95\%$ 含有する。含有量が 50% 未満では、キャパシタの静電容量が不足し、 95% を超えると、高分子系結合材や導電性付与材の含有量が相対的に不足し、電極の強度不足や高電気抵抗化を招来することになり好ましくない。

【0035】本発明の電極においては、また、高分子系結合材を電極の全質量に対し $0.5\sim 20\%$ 、好ましくは $1\sim 15\%$ 含有する。結合材の量が 0.5% 未満であると、電極の強度が不足し、 20% を超えると電気抵抗の増大や静電容量の増大を招き好ましくない。

【0036】高分子系結合材は、球状活性炭や導電性付与材を電極の形状に成形する際に、これらの粒子を結着固定するとともに、活性炭粒子や導電性付与材粒子の電極からの脱落を防止するために加えられる。高分子系結合材としては、特に限定するものでなく公知のものが用いられ、例えばPTFE、ポリフッ化ビニリデン、フルオロオレフィン/ビニルエーテル共重合体架橋ポリマー、カルボキシメチルセルロース、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、又はポリアクリル酸等が使用され、最も好ましくは、PTFEである。

【0037】PTFEは、後述する電極シートの加工工程において、複雑な繊維形状へと変化し、活性炭粒子や導電性付与材粒子を、この繊維間に閉じ込めることにより、粒子の形状を維持する効果を奏する。従って、PTFEは、活性炭の細孔を閉塞させて、静電容量の発現に寄与している比表面積の低下を引き起こすことが少なく、又繊維状に形態が変化することにより、少量の添加で活性炭粒子等の結着に有効に作用するため、電極中の活性炭の含有量を充分多くできる。

【0038】角のとがり(エッジ部)を多く有した破碎状活性炭を、繊維化したPTFEで結合した場合は、電極加工工程中に破碎炭の上記エッジ部でPTFEの繊維が切断され、電極の強度低下や活性炭粒子の脱落がおりやすくなる。これに対し、本発明における球状活性炭を用いるとこのような不具合は、はるかに少なくなる。この点でも、球状活性炭をPTFEで結合することは、好ましい。

【0039】なお、架橋ポリマーを使用する場合、架橋材としては、アミン類、ポリアミン類、ポリイソシアネート類、ビスフェノール類、又はパーオキサイド類が好ましい。

【0040】導電性付与材は、基本的には、活性炭の電気抵抗が十分に低い場合は、必ずしも電極に含有させる必要はなく、球状活性炭と高分子系結合材により電極を構成できるが、一般的に、活性炭の比表面積が大きくなると電極の電気抵抗が増大するようになるため、活性炭の比表面積の値に応じて、電極の全質量の 30% を上限として含有させることが好ましい。より好ましくは、導電性付与材の含有量は、 20% 以下、さらに好ましくは $1\sim 15\%$ である。

【0041】導電性付与材は、基本的に静電容量の発現には実質的に寄与しないため、上記した含有量を超えて電極に含有させることは、好ましくない。

【0042】なお、球状活性炭、高分子系結合材、及び導電性付与材を含有する場合は、電極中には、質量比で球状活性炭50～95%と、導電性付与材30%以下と、及び高分子系結合材0.5～20%とを含有するようにすることが好ましい。

【0043】導電性付与材としては、特に限定するものでなく、公知のものが使用され、例えばカーボンブラック、天然黒鉛、人造黒鉛、酸化チタン、酸化ルテニウム等の粉末が用いられる。このうち、少量で導電性を向上させる効果が大いことから、カーボンブラックの一種であるケッチェンブラック又はアセチレンブラックを使用することが好ましい。

【0044】本発明の電極は、球状活性炭を主体とし、これに高分子系結合材と、所望により導電性付与材を含有する、電極体としての嵩密度が $0.6\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、好ましくは $0.65\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、さらに好ましくは $0.70\text{g}/\text{cm}^3$ 以上の高密度な電極である。なお、電極の嵩密度の上限は、特に規定するものではないが実際上は、 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以下である。

【0045】嵩密度がこの下限値より低いと、電気二重層キャパシタを構成した際の単位体積あたりの静電容量が充分大きな値とならない。なお、ここで嵩密度とは、電極を所定の形状のシート状に成形し真空中で 200°C で10時間乾燥した後、乾燥窒素中でそのシート状電極の重量と外径寸法を測定して算出された値である。

【0046】本発明における球状活性炭は、球状の易黒鉛化炭素又は難黒鉛化炭素を賦活したもので、これらは単独あるいは混合して使用される。

【0047】易黒鉛化炭素(graphitizing carbon, soft carbon)とは、黒鉛化処理により黒鉛化する炭素である。加熱によりこのような易黒鉛化炭素を形成する易黒鉛化炭素材料としては、一般的な熱可塑性樹脂、例えば塩化ビニル系樹脂、ポリアクリロニトリル、ブチラール樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリビニルアセテート等が使用可能である。また、石油系ピッチ、石炭系ピッチ等のピッチ系材料、これらのピッチを熱処理して得られたコークス類が挙げられ、球状の上記樹脂等を炭化することにより球状の易黒鉛化炭素が得られる。

【0048】また難黒鉛化炭素(non-graphitizing carbon, hard carbon)とは、黒鉛化処理により容易には黒鉛に到らない炭素である。加熱によりこのような難黒鉛化炭素を形成する難黒鉛化炭素材料としては、一般的な熱硬化樹脂、例えばフェノール樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、フラン樹脂、エポキシ樹脂、アルキド樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ジアリルフタレート樹脂、フルフラール樹脂、シリコーン樹脂、キシレン樹脂、ウレタン樹脂等があげられ、球状の上記樹脂を炭化することにより球状の難黒鉛化炭素が得られる。

【0049】炭化処理は、窒素、アルゴン、ヘリウム、キセノン、ネオンなどの不活性ガスおよびこれらの混合ガスの非酸化性雰囲気下に $300\sim 2,000^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500\sim 1,300^\circ\text{C}$ 程度の温度範囲において、10分～30時間、球状の易黒鉛化炭素材料や難黒鉛化炭素材料を加熱して炭化することにより行われる。

【0050】炭化を行う装置は、特に限定するものではないが、固定床加熱炉、流動床加熱炉、移動床加熱炉、内熱式または外熱式のロータリーキルン、電気炉等の何れもが好適に採用される。

【0051】本発明においては、特に、球状の難黒鉛化炭素を賦活したものが好ましい。これは、難黒鉛化炭素は、ガス賦活あるいは薬品賦活のいずれによっても容易に賦活でき、高比表面積の活性炭が得られること、及び難黒鉛化炭素は、ハードカーボンと称されるごとく、これを賦活した活性炭は、粒子の強度が強いため、活性炭の製造工程や電極形成工程において、球状粒子の破損が少ないためである。

【0052】本発明においては、炭化時の残炭率(炭化収率)が高く、原料コストが安いという、容易に球状樹脂を形成し得ることから、特に好ましいのは、難黒鉛化炭素材料のうち、球状のフェノール樹脂であって、これを炭化した難黒鉛化炭素を賦活して得られた球状活性炭が最も望ましいものとして挙げられる。

【0053】球状フェノール樹脂としては、市販されている所望の粒径のものが容易に入手可能であり、また、球状フェノール樹脂の製造方法については、種々の方法が提案されているので(例えば、特開平4-159320号、特開平10-236807号、特開平11-1314号、特開平11-116217号、特開平11-116648号等)、これらに従って製造することが可能である。

【0054】例えば、水、有機溶媒中、あるいは水と有機溶媒の混合溶媒中で、フェノール類とアルデヒド類を、アルカリ金属触媒、又はアルカリ金属触媒とアミン触媒の併用触媒を使用して、懸濁安定剤の存在

下、攪拌しながら加熱・硬化させることにより球状フェノールが得られる。この方法による粒子は、真球に近く、粒径分布も比較的シャープであるため好ましい。

【0055】ここで懸濁安定剤としては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、可溶性デンプン、アラビアゴム、メチルセルロース、メチルセルロース等が使用され、懸濁安定剤がフェノール樹脂の周りを覆ってミセルを形成し球状粒子が形成され则认为られる。

【0056】粒子径の制御は、攪拌条件や懸濁安定剤の濃度等の合成条件の変更により行うことができる。例えば、攪拌速度を増加させたり懸濁安定剤の濃度が高くなると粒径が小さくなり、攪拌速度を低下させたり懸濁安定剤の濃度が低くなると粒径が大きくなるので、0.5～2,000 μm の範囲で粒径を変更することができ、本発明で規定する平均粒径1～10 μm に対応する粒径の球状フェノール樹脂を容易に得ることができる。

【0057】このような球状のフェノール樹脂等を炭化して得られる球状炭化体を賦活させることにより球状活性炭とする。

【0058】賦活とは、炭化工程で生成した固体炭化体の細孔構造を、より微細構造に成長・発達させる工程である。賦活は、特に限定されるものでなく、基本的には、ガス賦活あるいは薬剤賦活のどちらでも行うことが出来るが、本発明の活性炭の特徴を十分に発揮させるには、薬品賦活、特にアルカリ金属化合物と炭素を混合して加熱・焼成するアルカリ賦活が好ましい。

【0059】アルカリ金属化合物としては、炭酸カリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ炭酸塩も使用できるが、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウム、水酸化ルビジウム、水酸化セシウム等のアルカリ金属水酸化物の一種以上を使用することが好ましく、特に水酸化カリウムが最も好ましい。

【0060】このようなアルカリ金属化合物を、炭化体に対し、質量比で0.2～5.0倍量添加・混合し、アルカリ金属水酸化物の融点以上、好ましくは300～1,000℃、より好ましくは400～900℃の温度範囲において、30分から5時間、非酸化性雰囲気下で加熱する。アルカリ金属化合物は、この温度において、炭化体を化学的に強力に浸食し、一酸化炭素及び二酸化炭素を放出し、炭化体中に複雑に発達した多孔質構造が形成される。

【0061】アルカリ賦活終了後の炭化体は、水洗してアルカリ成分を洗浄し、塩酸等で中和して、再度水洗して塩酸を洗浄する洗浄工程を設けることが好ましい。洗浄工程を行った炭化体は、十分に乾燥され、本発明における球状活性炭となる。

【0062】なお、賦活工程においては、ガス賦活を行うこともできるが、その場合には、炭化体を、水蒸気、二酸化炭素(燃焼ガス)、酸素、塩化水素、塩素等の何れか一種以上を含む弱酸化性の賦活ガス雰囲気下に、好ましくは500～1,000℃、より好ましくは700～1,000℃の温度範囲において、5分～10時間程度加熱する。炭化体中の未組織化部分等がこれらのガスと接触反応して、選択的に分解消費され、微細な多孔質構造が形成される。

【0063】なお、賦活工程は、上記したアルカリ賦活とガス賦活とを組み合わせることも可能である。賦活を行う装置は、特に限定するものではなく、炭化で使用したものと同様の装置を使用することができ、固定床加熱炉、流動床加熱炉、移動床加熱炉、内熱式または外熱式のロータリーキルン、電気炉等の何れもが好適に採用される。

【0064】本発明における球状活性炭は、平均粒径が1～10 μm の微粉末の範疇に属するものであり、この製造のためには、出発炭素材料の時点からこの程度の粒径の球状炭素材料を使用し、この球形形状を保持したまま、炭化、賦活して上記粒径の粒状活性炭とすることが好ましく、工程の途中においては、すでに述べた角やとがり発生の問題がある機械的粉碎は、行わないことが基本的には望ましい。

【0065】しかしながら、工程の始めから、かかる微粉末を取り扱う場合は、炭化工程や賦活工程での微粉末の飛散・粉舞、濾過や洗浄時の取扱いの困難性等の、微粉末のハンドリングに伴う問題が無視し得ない場合もある。

【0066】このような場合は、微粉末(以下、一次粒子又は一次粒子粉末と称する。)を適当な時点で、飛散・粉舞等の問題が無い程度の大きさに造粒し、当該造粒品について炭化工程や賦活工程を行い、最後に解砕操作により、この造粒品を一次粒子にまで解砕するような方法を採用することができる。

【0067】具体的には、球状のフェノール樹脂等を得た段階、あるいはこれを炭化して球状炭化体を得た段階でこの一次粒子を造粒する。

【0068】造粒は、圧縮応力の造粒メカニズムによる圧縮造粒や押出造粒によってもよいが、好ましくは、最後に再度一次粒子に解砕しうる容易性の点から、比較的弱い付着・凝集力の造粒メカニズムによる転

動造粒によることが望ましい。

【0069】転動造粒による場合は、攪拌槽又は傾けて配置された回転ドラム（転動ドラム）型造粒機や回転パン型造粒機の上部から、フェノール樹脂やその炭化体からなる一次粒子粉末を供給して転動・攪拌せしめ、液状フェノール樹脂、液状ピッチ、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン等の水溶液をバインダとして当該転動・攪拌する一次粒子粉末上に噴霧することにより0.5～5mm程度に粗大粒子化させる。

【0070】これら造粒した粗大粒子について、その一次粒子に応じて、すでに述べた条件により炭化工程、賦活工程が行われる。かくして得られた、平均粒径1～10 μ mである球状活性炭の集合体である粗大粒子を、適当な解砕機により、その一次粒子の形状を破砕することなく、解砕して、本発明における平均粒径1～10 μ mの球状活性炭とするのである。

【0071】本発明の電気二重層キャパシタの電解液としては、基本的には、水系電解液と有機系電解液のそれぞれが使用可能であるが、特に有機系電解液を用いた場合に単位体積あたりに蓄えられるエネルギー量が増大し好適である。有機系電解液の場合、分解電位が水系電解液の2倍以上高いため、電圧の二乗と静電容量の積の2分の1に比例するエネルギー密度については、水系電解液より有利となるからである。

【0072】本発明の電気二重層キャパシタの電極材料は、より詳しくは、上記した球状活性炭粒子と高分子系結合材、さらに好ましくは導電性付与材を加えて構成される。この電極は、例えば、炭素質材料の粉末とPTFE等の結合材と好ましくは導電性付与材とをアルコール等の溶媒の存在下で混練し、好ましくはロール圧延やプレスして電極シートに成形し、乾燥した後、導電性接着剤等を介して集電体と接合一体化させることによって得られる。圧延等した電極シートをさらに延伸してもよい。

【0073】また、球状活性炭粒子と結合材及び好ましくは導電性付与材を溶媒と混合して活性炭スラリーとし、このスラリーを集電体上に塗工し、乾燥して集電体と接合一体化した電極とすることもでき、これをさらに圧延してもよい。

【0074】PTFEは、すでに述べたように、この圧延やプレスの加工工程において、繊維形状に変化し、球状活性炭等をこの繊維間に閉じ込める。

【0075】活性炭スラリーを形成する溶媒としては、上記結合材を溶解できるものが好ましく、N-メチルピロリドン、ジメチルホルムアミド、トルエン、キシレン、イソホロン、メチルエチルケトン、酢酸エチル、酢酸メチル、エチルアセテート、ジメチルフタレート、メタノール、エタノール、イソプロパノール、ブタノール、水等が適宜選択される。

【0076】電極の集電体としては、電気化学的、化学的に耐食性のある導電体であればよく、例えば、ステンレス鋼、アルミニウム、チタン、タンタル、ニッケル等の金属が用いられる。なかでも、ステンレス鋼とアルミニウムが性能と価格の両面で好ましい集電体であり、特にアルミニウムは、電気抵抗が小さいことから最も好ましい。

【0077】集電体の形状は箔でもよいし、三次元構造を有するニッケルやアルミニウムの発泡金属やステンレス鋼のネットやウールでもよい。

【0078】本発明の電気二重層キャパシタの電解液としては、それ自身公知あるいは周知の水系あるいは有機系電解液を使用できるが、有機系電解液を使用した場合に最も好ましい結果が得られる。

【0079】有機系溶媒としては、電気化学的に安定なエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、スルホラン、スルホラン誘導体、3-メチルスルホラン、1,2-ジメトキシエタン、アセトニトリル、グルタロニトリル、バレロニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、メチルフォルメイト、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート又はエチルメチルカーボネートから選ばれる1種以上からなる溶媒が好ましい。これらは混合して使用することも可能である。

【0080】有機系電解液の電解質としては、 $R^1 R^2 R^3 R^4 N^+$ 若しくは $R^1 R^2 R^3 R^4 P^+$ (R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 は、それぞれ独立に炭素数1～6のアルキル基を示す。)で表される第4級オニウムカチオンと、 BF_4^- 、 PF_4^- 、 ClO_4^- 、 $CF_3 SO_3^-$ 又は $(SO_2 R^5)(SO_2 R^6)N^-$ (R^5 、 R^6 は、それぞれ独立に炭素数1～4のアルキル基又はアルキレン基を示し、 R^5 と R^6 が環を形成していてもよい。)から選ばれるアニオンとからなる塩が好ましい。

【0081】具体的には、例えば、 $(C_2H_5)_4NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ 、 $(C_2H_5)_4PBF_4$ 及び $(C_2H_5)_3(CH_3)PBF_4$ 等が好ましいものとして挙げられる。電解液中のこれらの塩の濃度は、0.1 ~ 2.5 mol/l、さらには0.5 ~ 2mol/l程度とするのが好ましい。

【0082】本発明において、正極と負極の間に挿入されるセパレータとしては、例えばポリプロピレン繊維不織布、ガラス繊維不織布、合成セルロース紙等が好適に使用できる。

【0083】本発明の電気二重層キャパシタは、一対のシート状電極の間にセパレータを介さしめて電解液とともに金属ケースに収容したコイン型、一対の正極と負極をセパレータを介して巻回してなる巻回型、セパレータを介して多数のシート状電極を積み重ねた積層型等いずれの構成もとることができる。

【0084】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって具体的に説明する。

【実施例1】

【0085】(1) アルカリ性の重合触媒及び懸濁安定剤を含有した水溶液中で攪拌下にフェノールとホルムアルデヒドを乳化重合して得られた球状フェノール樹脂を窒素中で700℃で2時間炭化して球状の炭化体を得た。

【0086】次に、当該球状炭化体と水酸化カリウム(以下、KOHと略する。)とを質量比で1:3となるように混合し、銀製のるつぽに入れた後、窒素気流下、250℃/hの昇温速度で850℃まで昇温し、850℃で2時間保持して賦活を行った。賦活品は、イオン交換水で十分に洗浄後、0.1Nの塩酸で中和処理した後、さらにイオン交換水で十分に洗浄した。洗浄した賦活品を250℃の真空中で5時間乾燥して平均粒径5μmの球状活性炭を得た。この活性炭の比表面積は、2,000m²/g、細孔容積は、0.9cm³/gであった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1μm以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0.97であった。

【0087】(2) 次に得られた活性炭、導電性付与材としてファーンズブラック(ケッチェンブラックインターナショナル社製ケッチェンブラックEC)、及び結合材としてPTFEを、質量比で8:1:1とした混合物にエタノールを添加しつつ混練し、ロール圧延により厚さ0.20mmの電極シートを得た。これを200℃で10時間真空乾燥した。次にドライエアー中で、このシートから直径20mmの2枚の電極を打ち抜き、重量を潮定し、外形寸法と重量の関係から電極の嵩密度を算出したところ0.68g/cm³であった。

【0088】次に、これらの電極を正極及び負極とし、黒鉛系の導電性接着剤でそれぞれ集電体であるアルミニウムシートに接着した。

【0089】(3) アルミニウムシートに接着した正極と負極を250℃で4時間真空乾燥した後、乾燥アルゴン雰囲気中で1mol/lの濃度の $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液を電極に含浸させた。次いで、ポリプロピレン製不織布セパレータを介して正極と負極を対向させ、2枚の硝子板に挟んで一定圧力で締めつけ固定し素子を形成した。

【0090】次に上記素子を1mol/lの濃度の $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$ を含有するプロピレンカーボネート溶液に完全に浸漬した状態としモデル型キャパシタセルを構成した。

【0091】(4) モデル型キャパシタセルに2.5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、3.0Fと2.0Ωであった。結果を表1にまとめて示した。

【0092】また、このキャパシタについて40℃の恒温槽中で0~2.5Vの間で1Aの定電流による充放電を3,000サイクル繰り返し、3,000サイクル後の静電容量及び内部抵抗を測定し、サイクル試験前後の性能変化率により長期信頼性を評価した。結果を表1に示した。

【0093】【実施例2】

(1) フェノール樹脂の乳化重合時の混合液の攪拌速度を実施例1の2倍とした以外は、実施例1と同様にして平均粒径3μmの球状活性炭を得た。この活性炭の比表面積は、2,050m²/g、細孔容積は0.91cm³/gであった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1μm以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は、0.96であった。

【0094】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と全く同様に電極を成形し、密度を測定したところ、

0. 7g/cm³であった。

【0095】この電極を用いて実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製して2. 5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、3. 4Fと2. 1Ωであった。結果を表1にまとめて示した。

【0096】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0097】〔実施例3〕

(1) フェノール樹脂の乳化重合時の混合液の懸濁安定剤の濃度を実施例1の0. 8倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法で球状炭化体を得た。

【0098】得られた球状炭化体を小型の攪拌羽根式ミキサーを用いて攪拌しながら、固形分10%に希釈した水溶性レゾール樹脂をバインダーとして少量づつ滴下しながら攪拌を続け、平均粒径3mmの顆粒状に造粒した。さらにこの造粒物を500℃の窒素雰囲気中で加熱してレゾール樹脂を炭化した。この炭化体を小型のロータリーキルン中で、水蒸気雰囲気下850℃で4時間加熱して賦活処理をした。賦活が完了した造粒物をカッターミルを用いて一次粒子まで解砕し、平均粒径10μmの粒状活性炭を得た。この粒状活性炭の比表面積は、1, 800m²/g、細孔容積は、0. 88cm³/gであった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1μm以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0. 85であった。

【0099】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と同様に電極を成形し、密度を測定したところ、

0. 62g/cm³であった。

【0100】この電極を用いて実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製し、2. 5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2. 7Fと1. 9Ωであった。結果を表1にまとめて示した。

【0101】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0102】〔比較例1〕

(1) 球状フェノール樹脂合成時の混合液の懸濁安定剤の濃度を実施例1の0. 3倍に変更した以外は、実施例1と同様の方法で球状炭化体を得た。

【0103】得られた球状炭化物を実施例1と同様にしてKOHを用いてアルカリ賦活し、洗浄、乾燥して平均粒径25μmの球状活性炭を得た。この活性炭の比表面積は、1, 950m²/g、細孔容積は、0. 92cm³/gであった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1μm以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0. 98であった。

【0104】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と同様に電極を成形し、密度を測定したところ、

0. 48g/cm³であった。

【0105】この電極を用いて実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製して2. 5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2. 0Fと1. 9Ωであった。結果を表1にまとめて示した。

【0106】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0107】〔比較例2〕

(1) 難黒鉛化炭素材料であるノボラック型フェノール樹脂に硬化剤として10質量%のテトラメチレンヘキサミンを添加し、十分に混合した。次にこの混合粉末を大気雰囲気中で昇温速度200℃/hで200℃まで昇温し、200℃で2時間保持して硬化品を得た。得られた硬化品を実施例1と全く同様にして炭化し、塊状の炭化体を得た。この炭化体をハンマーミルで破砕し、平均粒径3mmの炭素粒とした。次にこの炭素粒を実施例1と同様にして賦活、洗浄後、ボールミルを用いて粉砕し、平均粒径5μmの活性炭を得た。この活性炭の比表面積は、2, 300m²/g、細孔容積は、1. 2cm³/gであった。この活性炭を走査型電子顕微鏡で観察すると、球状粒子は、全く含まれず、すべての粒子が不規則なとがりをもった破砕粉であった。

【0108】また本活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1μm以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0. 72であった。

【0109】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と同様に電極を成形し、密度を測定したところ、

0. 52g/cm³であった。

【0110】この電極を用いて実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製して2. 5Vの電圧を印加

し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2. 2Fと2. 0 Ω であった。結果を表1にまとめて示した。

【0111】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0112】〔比較例3〕

(1) 球状フェノール樹脂合成時の混合液の懸濁安定剤の濃度を実施例1の8. 0倍に変更した以外は実施例1と同様の方法で球状炭化体を得た。

【0113】得られた球状炭化体を実施例1と同様にしてKOHを用いてアルカリ賦活し、洗浄、乾燥して平均粒径0. 5 μm の球状活性炭を得た。この活性炭の比表面積は、2, 200 m^2/g 、細孔容積は、

1. 13 cm^3/g であった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1 μm 以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0. 97であった。

【0114】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と同様に電極を成形し、密度を測定したところ、0. 80 g/cm^3 であった。

【0115】この電極を用いて実施例1と同様にしてモデル型キャパシタセルを作製して2. 5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、2. 5Fと3. 6 Ω であった。結果を表1にまとめて示した。

【0116】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0117】〔比較例4〕

(1) 賦活温度を950 $^{\circ}\text{C}$ とした以外は、実施例2と同一の条件で平均粒径3 μm の球状活性炭を得た。得られた活性炭の比表面積は、2, 800 m^2/g であり、細孔容積は、1. 6 cm^3/g であった。また本球状活性炭を走査型電子顕微鏡で観察し、粒径1 μm 以上の粒子100個以上についてコンピュータによる画像解析を行ったところ、各粒子の円形度の平均値は0. 98であった。

【0118】(2) 得られた球状活性炭を用いて実施例1と同様に電極を成形し、密度を測定したところ、0. 42 g/cm^3 であった。

【0119】この電極を用いて実施例1と同様にしてコイン型電気二重層キャパシタを作製して2. 5Vの電圧を印加し、静電容量(正負極の合成容量)と内部抵抗を測定した。その結果、静電容量と内部抵抗は、それぞれ、1. 9Fと1. 7 Ω であった。結果を表1にまとめて示した。

【0120】また、このキャパシタについて実施例1と同様にして3, 000サイクルの充放電試験を行い、長期信頼性を評価した。結果を表1に示した【0121】

【表1】

| | | 球状活性炭物性 | | | | 電極／キャパシタ特性 | | | 充放電試験結果 | |
|-------------|---|------------|----------------------------|---------------------------|------|--------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| 番号 | | 平均粒径 μm | 細孔容積 cm ³ ／g | 比表面積 m ² ／g | 円形度 | 嵩密度 g／cm ³ | 静電容量 F | 内部抵抗 Ω | 静電容量 変化率％ | 内部抵抗 変化率％ |
| 実 施 例 | 1 | 5 | 0.9 | 2000 | 0.97 | 0.68 | 3.0 | 2.0 | -10 | +10 |
| | 2 | 3 | 0.91 | 2050 | 0.96 | 0.7 | 3.4 | 2.1 | -5 | +15 |
| | 3 | 10 | 0.88 | 1800 | 0.85 | 0.62 | 2.7 | 1.9 | -12 | +8 |
| 比 較 例 | 1 | 25 | 0.92 | 1950 | 0.98 | 0.48 | 2.0 | 1.9 | -15 | +20 |
| | 2 | 5 | 1.2 | 2300 | 0.72 | 0.62 | 2.2 | 2.0 | -25 | +35 |
| | 3 | 0.5 | 1.13 | 2200 | 0.97 | 0.80 | 2.5 | 3.6 | -12 | +16 |
| | 4 | 3 | 1.6 | 2800 | 0.98 | 0.42 | 1.9 | 1.7 | -18 | +12 |

【0122】

【発明の効果】本発明の電極は、特定の粒径の球状活性炭を電極材料として使用した高密度電極であり、この高密度電極を用いた電気二重層キャパシタは、体積あたりの静電容量が高く、内部抵抗が低いという優れた特性を示す。

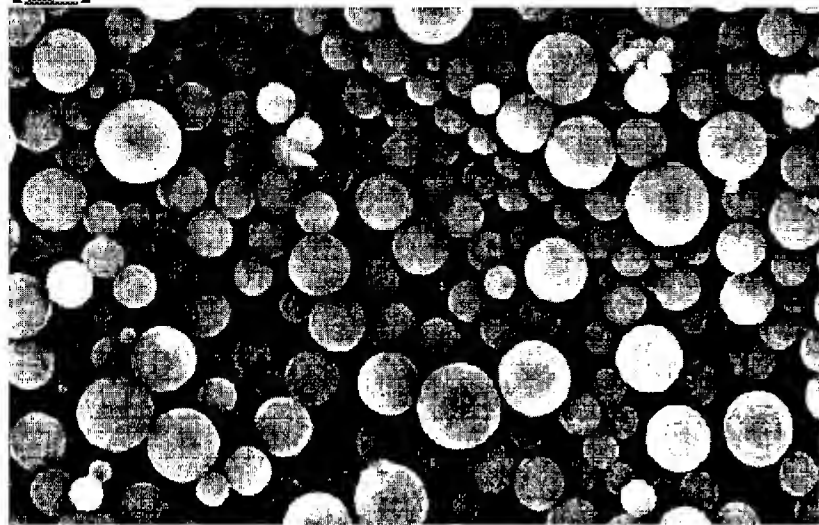
図の説明

【図面の簡単な説明】

【図1】球状活性炭の走査型電子顕微鏡写真である

図面

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **2001-143973**

(43)Date of publication of application : **25.05.2001**

(51)Int.Cl.

H01G 9/058

B01J 19/00

C01B 31/08

H01G 9/038

(21)Application number : **11-323487**

(71)Applicant : **ASAHI GLASS CO LTD**

(22)Date of filing : **15.11.1999**

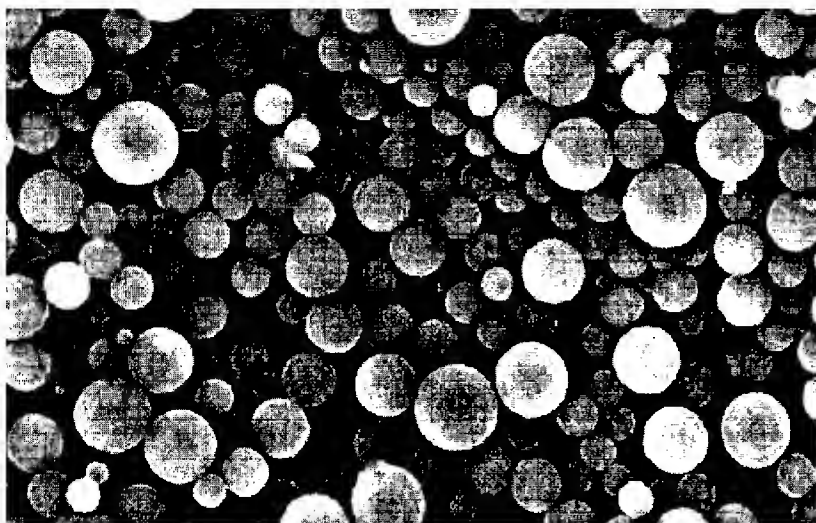
(72)Inventor : **SHINOZAKI YASUO
HIRATSUKA KAZUYA
SHIMOYAMA TORU**

**(54) HIGH DENSITY ELECTRODE MADE MAINLY OF SPHERICAL
ACTIVATED CARBON AND ELECTRIC DOUBLE LAYER CAPACITOR**

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high density electrode with high electrostatic capacity per volume and low resistance as an electrode in an electric double layer capacitor.

SOLUTION: A high density electrode contains spherical activated carbon of 50 to 95 wt.% with average grain size of 1 to 10 μm and minute hole volume of 1.5 cm^3/g or below, conductivity applying material of 30 wt.% or below, and polymer combining material of 0.5 to 20 wt.%. Then, an electric double layer capacitor with apparent density of 0.6 g/cm^3 or above is obtained.



CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In mean particle diameter, pore volume at 1-10 micrometers The spherical activated carbon 50 below $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ - 95 mass %, A high-density electrode for electric double layer capacitors which contains below addition-of-conductivity material 30 mass % and polymers system binding material 0.5 - 20 mass %, and is characterized by bulk density being more than 0.6 g/cm^3 .

[Claim 2] The high-density electrode according to claim 1 to which said spherical activated carbon carries out activation of the difficulty graphitized carbon.

[Claim 3] The high-density electrode according to claim 2 in which said difficulty graphitized carbon carbonizes phenol resin.

[Claim 4] The high-density electrode according to any one of claims 1 to 3 whose degrees [in / in said spherical activated carbon / a projected cross section product on a shape of microscopic features of particles] of mean circle form are 0.8-1.0.

[Claim 5] An electric double layer capacitor which is provided with the high-density electrode according to any one of claims 1 to 4, and is characterized by things.

[Claim 6] The electric double layer capacitor according to claim 5 which has the organic system electrolysis solution which dissolved an electrolyte in an organic solvent.

[Claim 7] The electric double layer capacitor according to claim 6 which has the organic system electrolysis solution characterized by comprising the following in which a salt was dissolved.

An organic solvent in an organic system electrolysis solution Ethylene carbonate, propylene carbonate, Butylene carbonate, dimethyl carbonate, ethyl methyl carbonate, Are one or more sorts chosen from a group which consists of diethyl carbonate, acetonitrile, glutaronitrile, valeronitrile, sulfolane, and a sulfolane derivative, and to this as an electrolyte, The 4th class onium cation expressed with $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{N}^+$ or $\text{R}^1\text{R}^2\text{R}^3\text{R}^4\text{P}^+$ (R^1 , R^2 , R^3 , and R^4 show an alkyl group of the carbon numbers 1-6 independently here, respectively.).

BF_4^- , PF_4^- , ClO_4^- , An anion chosen from CF_3SO_3^- or $(\text{SO}_2\text{R}^5)(\text{SO}_2\text{R}^6)\text{N}^+$ (R^5 and R^6 show an alkyl group of the carbon numbers 1-4 independently here, respectively.).

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the electric double layer capacitor provided with the high-density electrode and this electrode of the electric double layer capacitor which made spherical activated carbon the subject.

[0002] The electric double layer capacitor of this invention can be used suitably for a use with a high energy density per volume, large various power supplies for portable devices, home-electronics standby power supply, optical-communications UPS, electromobile power supply, etc.

[0003]

[Description of the Prior Art] The element which sandwiched the separator between the electrodes of the couple which makes a subject the activated carbon formed on the charge collector as an electric double layer capacitor, The coin type sealed in metal casing with the gasket which insulates both with metal casing and a metal lid with an electrolysis solution, Or the winding element which winds the sheet like electrode of a couple via a separator is accommodated into metal casing with an electrolysis solution, and the wound type thing obturated so that an electrolysis solution might not evaporate from the opening of a case is known.

[0004] The electric double layer capacitor of the lamination type with which the element which laminates many sheet like electrodes via a separator as a high current mass-oriented use was incorporated is also proposed (JP,4-154106,A, JP,3-203311,A, JP,4-286108,A). This uses as an anode and a negative electrode the sheet like electrode fabricated by the rectangle, the plural laminates of it are carried out by turns via a separator, and it considers it as a lamination element, where a positive electrode lead member and a negative electrode lead member are connected to the end of an anode and a negative electrode by a caulking, it is accommodated into a case, an element is impregnated with it in an electrolysis solution, and it is sealed with a lid.

[0005] Conventionally, in order to make the electrolysis solution of an electric double layer capacitor dissolve an electrolyte in high concentration, the solvent of high permittivity, such as water and propylene carbonate, is used for it.

In order that the electric charge of the electric double layer formed in the surface may contribute to the capacity (electric capacity) of an electric double layer capacitor as an electrode, what makes a subject the activated carbon which has large specific surface area is used.

[0006] the important thing as a military requirement for which an electric double layer capacitor is asked -- general -- a -- high electric capacity and b -- the high endurance at the time of repeating a high energy density and c charging and discharging cycle, and d -- low internal resistance etc. are mentioned.

[0007] In order in the case of the electric double layer capacitor especially used as a mounted power supply of a passenger car at the time, such as a power supply of an electromobile, to secure the largest possible person's riding space, and the installation space of a load to in the car so that I may be understood easily, First, that do not occupy

space in the car as much as possible as the power supply itself, but big electric capacity is obtained by little volume are the conditions searched for most strongly. It is strongly required low [internal resistance] as a power supply which continues driving a motor that long term reliability should also be high.

[0008]What is necessary is to just be fundamentally filled up with activated carbon with big electric capacity per unit weight in predetermined volume at the maximum, in order to enlarge electric capacity per unit volume of an electric double layer capacitor.

[0009]Thus, in order to maximize the electric capacity per unit volume, using following various techniques from the former and processing activated carbon into an electrode is performed. namely[0010]a) What kneads activated carbon powder using the solvent of electrolysis solutions, such as sulfuric acid, is made into slurry form, and is fabricated with a pressurizing press (U.S. Pat. No. 3288641)

[0011]b) What (JP,53-7025,B, JP,55-41015,B) applies the carbon paste which consists of a viscous thing which added polytetrafluoroethylene (it is hereafter written as PTFE.) to the mixture of activated carbon powder and an electrolysis solution as a binder if needed on a charge collector.

[0012]c) What is extended or rolled and is fabricated to a sheet shaped after preforming the kneaded material which consists of activated carbon, binders, such as PTFE, and a fluid lubrication agent (JP,63-107011,A, JP,2-235320,A).

[0013]d) What mixes and pastes activated carbon powder and PTFE, is heated more than the melting point of PTFE after applying and drying on a charge collector, and carries out press forming (JP,9-36005,A).

[0014]e) What combines activated carbon powder with the carbide of phenol resin, and obtains a solid state electrode while making phenol resin as powdered as activated carbon powder, or granular carbonize (Japanese patent No. 2778425).

[0015]According to the place which this invention persons examined, it is difficult to obtain the electrode whose electric capacity per unit volume is high enough in these publicly known methods of processing activated carbon powder or particles into an electrode. One of the reason of this is presumed because the filling factor of the activated carbon powder at the time of fabricating activated carbon powder to a sheet shaped electrode is low.

[0016]Activated carbon Usually, the carbon source; corks of the vegetable origin of sawdust, coconut husks, etc., What ground mechanically carbonization and the carbon material which carried out activation with the grinder, and carried out pulverization of the synthetic macromolecule system carbon sources, such as carbon source [of coal and petroleum system raw material origin, such as a pitch,]; or phenol resin, furfuryl alcohol resin, and vinyl chloride resin, is used. The fine-powder-form activated carbon obtained by this mechanically ground is carrying out what is called crushing shape that has an irregular angle and kurtosis uniformly.

[0017]This invention persons form in an electrode with each forming process which described above such activated carbon crushed mechanically, when this section is observed in detail under a microscope, are and it shifts -- also having -- the activated carbon particle which carried out irregular crushing shape started bridging mutually, and it was admitted clearly that many superfluous openings were formed in an electrode. Since the electrode which processed conventional activated carbon has such a superfluous opening, high-density restoration of activated carbon powder is barred, and it

is imagined to be unable to make electric capacity per unit volume high enough.

[0018]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention solves the problem of the above-mentioned conventional technology, and activated carbon powder is providing the electrode with which it filled up with high density per unit volume, The electric capacity per unit volume which uses this high-density electrode is high, and internal resistance is low, and it is providing the electric double layer capacitor excellent also in long term reliability.

[0019]As a result of inquiring wholeheartedly from this viewpoint, this invention persons had spherically or spherically near shape, and found out that the high-density electrode with which activated carbon was filled up into unit volume with high density was obtained by using the activated carbon of specific particle diameter which has neither an angle nor kurtosis substantially. This invention comes to be made by this knowledge.

[0020]

[Means for Solving the Problem]If this invention is followed, in mean particle diameter, pore volume at 1-10 micrometers The spherical activated carbon 50 below $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$ - 95 mass %, Below addition-of-conductivity material 30 mass % and polymers system binding material 0.5 - 20 mass % are contained, and high-density electrode (henceforth electrode of this invention) ** for electric double layer capacitors, wherein bulk density is more than 0.6 g/cm^3 is provided.

[0021]If this invention is followed, electric double layer capacitor (henceforth electric double layer capacitor of this invention) ** which is provided with such a high-density electrode and characterized by things is provided.

[0022]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in detail. In this invention, mean particle diameter is 1-10 micrometers, and pore volume uses the spherical activated carbon (henceforth the spherical activated carbon in this invention) below $1.5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

[0023]As an example using spherical activated carbon as an electrode material of an electric double layer capacitor, conventionally, Heat-treat bitumen things, such as petroleum system heavy oil, such as coal tar and a coal tar pitch, a mesophase microsphere (mesophase pitch microsphere) is made to generate, and using as an electrode material the carbonization after separation refinement and the spherical activated carbon which carried out activation is proposed (JP,2-25227,A). However, in the case of a mesophase microsphere, it is difficult to enlarge the particle diameter before carbonization treatment enough, Since increase of internal resistance is invited when the sphere after carbonization treatment is set to the level of NANOMETORU smaller than the particle diameter specified by this invention to Haruka and forms an electrode, the purpose of this invention cannot be attained.

[0024]The spherical activated carbon which originates in a mesophase pitch microsphere if it states just to make sure, Although it is maintained until the shape of the spherical pitch inevitably formed in the synthetic process becomes activated carbon by chance, and pack density is raised, the main purpose, By usual activated carbon, it is going to use $2,000\text{-}5,000 \text{ m}^2/\text{g}$ and the high specific surface area preferably called $3,000\text{-}4,500 \text{ m}^2/\text{g}$ which are not obtained, and technical thought with fundamental spherical activated carbon in this invention differs.

[0025]The spherical activated carbon in this invention consists of a spherical particle with very high sphericity, as shown in drawing 1 as a scanning electron microscope photograph. In this invention, circularity is specified using the projected cross section product of the particles at the time of observing particles under a microscope. It is defined as the circularity said to this invention as a value which π (ed) peripheral length of the circle equal to the projected cross section product of the particles on a shape of microscopic features with the projection outline length of particles. the spherical activated carbon of this invention -- the average of circularity -- 0.8-1.0 -- desirable -- 0.9-1.0 -- it is a thing of 0.95-1.0 more preferably.

[0026]Actually, although some particles damage spherical activated carbon in a manufacturing process which is mentioned later and an angle and the dent of kurtosis and the surface may arise, If the circularity of the average of the particle diameter on the shape of microscopic features specified below of a particle of 1 micrometers or more is contained in the above-mentioned range which specifies, in order to obtain a high-density electrode, substantially, it is satisfactory and is treated as spherical activated carbon which also specifies these by this invention. It is also possible to mix and use the activated carbon crushed similarly for the spherical activated carbon in this invention. In this case, the circularity of the following regulation should just satisfy the numerical value of the above-mentioned regulation about mixed elegance.

[0027]In this invention, the particle diameter of particles is computed by conducting image analysis of the projected cross section product of the particles on a shape of microscopic features, and is defined by the value equivalent to the diameter of circle which has the same area as the area of the particle concerned. In this invention, particle diameter does not adopt as calculation of the degree of mean circle form the particles which were less than 1 micrometer by this definition. On [at least 100 or more] the accuracy of measurement and a shape of microscopic features, preferably, circularity measures 200 or more particles and asks for an average.

[0028]The spherical activated carbon in this invention is in the range whose mean particle diameter is 1-10 micrometers. Although the densification of the electrode can be carried out more when mean particle diameter is smaller than 1 micrometer, since the opening in an electrode becomes small too much, being impregnated of the electrolysis solution into an electrode becomes insufficient, and increase of electrode internal resistance is invited. On the other hand, if mean particle diameter exceeds 10 micrometers, since the densification of the electrode cannot be carried out but the electric capacity per capacitor unit volume will fall, it is not desirable.

[0029]In this invention, mean particle diameter throws the activated carbon powder 0.1g into ethanol 50cm³, and irradiates with the ultrasonic wave of the frequency of 43 kHz, and the output 45W 10 minutes or more, It is shown by the 50% of cumulative volume particle diameter (D50) computed by the laser scattering-about method (the micro track 2 type particle size meter by a Leeds and north lap company is used) which made ethanol carrier fluid after distributing powder enough.

[0030]The pore volume of the granular active carbon in this invention is as follows [1.5 cm³/g]. Since the bulk density of activated carbon itself will become small if pore volume exceeds this value, as a result, the electric capacity per unit volume will become low, and the number of the activated carbon particle which exists per electrode unit volume is not preferred [electric capacity], since there is little weight of the activated

carbon per unit volume, even if large enough. Although the minimum in particular of pore volume is not specified, it is preferred that it is more than $0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$ in practice.

[0031]The pore volume of the activated carbon in this invention is the value measured as follows with specific surface area using auto SOBU 1 (Autosorb-1) (or the device which has a function equivalent to it may be used) of can TAKUROMU (Quantachrome).

[0032]Namely, the range of the relative pressure 0.001-0.05 of the adsorption isotherm beforehand produced at 200°C in the vacuum by making nitrogen gas stick to the spherical activated carbon sample dried for 12 hours or more with liquid nitrogen temperature is analyzed by a BET multipoint method, While computing specific surface area, pore volume is computed from the nitrogen gas amount of adsorption in the point of the relative pressure 0.995 of the above-mentioned adsorption isotherm.

[0033]the specific surface area which asked for the spherical activated carbon in this invention with the BET adsorption method -- desirable -- $100\text{--}2,500 \text{ m}^2/\text{g}$ -- more -- desirable -- $1,000\text{--}2,300 \text{ m}^2/\text{g}$ -- it is a thing of $1,500\text{--}2,200 \text{ m}^2/\text{g}$ still more preferably. If specific surface area is smaller than this range, the electric capacity per unit weight of activated carbon will become small, since bulk density will fall if larger than this range, the activated carbon weight with which it fills up per electrode unit volume runs short, and the electric capacity per unit volume runs short.

[0034]In the electrode of this invention, the spherical activated carbon like the above is preferably contained 80 to 95% 50 to 95% to the total mass of an electrode. If content runs short of the electric capacity of a capacitor and exceeds 95% in less than 50%, the content of polymers system binding material or addition-of-conductivity material will run short relatively, will invite the insufficient strength of an electrode, and high-electric-resistance-ization, and is not preferred.

[0035]In the electrode of this invention, polymers system binding material is preferably contained 1 to 15% 0.5 to 20% to the total mass of an electrode. If the intensity of an electrode runs short that the quantity of binding material is less than 0.5% and it exceeds 20%, increase of electrical resistance and increase of electric capacity are caused, and it is not desirable.

[0036]Polymers system binding material is added in order to prevent omission from the electrode of an activated carbon particle or addition-of-conductivity material particles, while carrying out binding immobilization of these particles, when fabricating spherical activated carbon and addition-of-conductivity material in the shape of an electrode. Especially as a polymers binding material, do not limit and a publicly known thing is used, For example, PTFE, polyvinylidene fluoride, a fluoroolefin / vinyl ether copolymer crosslinked polymer, carboxymethyl cellulose, a polyvinyl pyrrolidone, polyvinyl alcohol, or polyacrylic acid is used, and it is PTFE most preferably.

[0037]In the work process of the electrode sheet mentioned later, PTFE changes to complicated textiles shape and does so the effect of maintaining the shape of particles, by shutting up an activated carbon particle and addition-of-conductivity material particles between these textiles. Therefore, since PTFE acts effective in binding of an activated carbon particle etc. by a little addition when the fine pores of activated carbon are made to blockade, it is rare to cause the fall of the specific surface area which has contributed to the manifestation of electric capacity and a gestalt changes to fibrous, it can make content of the activated carbon in an electrode large enough.

[0038]When it joins together by PTFE which fibrosed, the textiles of PTFE are cut by the

above-mentioned edge part of sized activated carbon in an electrode work process, and the strength reduction of an electrode and omission of an activated carbon particle become easy to start granular type activated carbon mostly with the kurtosis (edge part) of the angle. On the other hand, if the spherical activated carbon in this invention is used, such fault will decrease far. It is preferred to combine spherical activated carbon by PTFE also at this point.

[0039]When using crosslinked polymer, as bridge construction material, amines, polyamine, polyisocyanates, bisphenols, or peroxide is preferred.

[0040]Fundamentally, when the electrical resistance of activated carbon is low enough, it is not necessary to make an electrode not necessarily contain addition-of-conductivity material, and it can constitute an electrode with spherical activated carbon and polymers system binding material, but. If the specific surface area of activated carbon generally becomes large, in order for the electrical resistance of an electrode to increase, it is preferred to make 30% of the total mass of an electrode contain as a maximum according to the value of the specific surface area of activated carbon. The content of addition-of-conductivity material is 1 to 15% still more preferably 20% or less more preferably.

[0041]In order that addition-of-conductivity material may not contribute to the manifestation of electric capacity substantially fundamentally, it is not preferred to make an electrode contain exceeding the above-mentioned content.

[0042]When it contains spherical activated carbon and polymers system binding material and addition-of-conductivity material, in an electrode, it is preferred to make it contain 50 to 95% of spherical activated carbon, less than addition-of-conductivity material 30%, and 0.5 to 20% of polymers system binding material with a mass ratio.

[0043]Especially as addition-of-conductivity material, it does not limit, and a publicly known thing is used, for example, powder, such as carbon black, natural graphite, an artificial graphite, titanium oxide, and ruthenium oxide, is used. Among these, since the effect of raising conductivity in a small quantity is large, it is preferred to use the Ketchen black or acetylene black which is a kind of carbon black.

[0044]In more than 0.65 g/cm^3 , the bulk density as an electrode body which the electrode of this invention makes spherical activated carbon a subject, and contains addition-of-conductivity material by polymers system binding material and request in this is [more than 0.6 g/cm^3] a still more desirable high-density electrode more than 0.70 g/cm^3 preferably. Although the maximum in particular of the bulk density of an electrode is not specified, it is below 1.0 g/cm^3 in practice.

[0045]If bulk density is lower than this lower limit, the electric capacity per unit volume at the time of constituting an electric double layer capacitor will not serve as a sufficiently big value. Bulk density is the value computed by having measured the weight and the outside diameter size of the sheet like electrode in dry nitrogen here, after fabricating an electrode to the sheet shaped of predetermined shape and drying at 200°C in a vacuum for 10 hours.

[0046]The spherical activated carbon in this invention is what carried out activation of spherical easily graphitized carbon or the difficulty graphitized carbon, and these are used, independent or mixing.

[0047]Easily graphitized carbon (graphitizing carbon, soft carbon) is carbon graphitized by conducting graphitization treatment. As an easily-graphitized-carbon material which forms such easily graphitized carbon with heating, It is usable in common thermoplastics,

for example, VCM/PVC system resin, polyacrylonitrile, butyral resin, polyacetal resin, polyethylene resin, polycarbonate resin, PORIPI nil acetate, etc. The corks produced by heat-treating pitch system materials, such as a petroleum system pitch and a Carboniferous system pitch, and these pitches are mentioned, and spherical easily graphitized carbon is obtained by carbonizing the spherical above-mentioned resin etc. [0048]Difficulty graphitized carbon (non-graphitizing carbon, hard carbon) is carbon which does not result in black lead easily by conducting graphitization treatment. As a charge of a difficulty graphitized carbon material which forms such difficulty graphitized carbon with heating, Common heat-curing resin, for example, phenol resin, melamine resin, urea resin, Furan resin, an epoxy resin, alkyd resin, unsaturated polyester resin, diallyl phthalate resin, furfural resin, silicone resin, xylene resin, urethane resin, etc. are raised, and spherical difficulty graphitized carbon is obtained by carbonizing the spherical above-mentioned resin.

[0049]Preferably in an about 500-1,300 ** temperature requirement 300-2,000 ** carbonization treatment under the non-oxidizing atmosphere of inactive gas, such as nitrogen, argon, helium, a xenon, and neon, and these mixed gas, It is carried out by heating and carbonizing a spherical easily-graphitized-carbon material and the charge of a difficulty graphitized carbon material for 10 minutes - 30 hours.

[0050]although the device in particular that carbonizes is not what is limited -- both the rotary kiln of a fixed-bed heating furnace, a fluid bed heating furnace, a moving bed heating furnace, an inner heat type, or an outside heat type, an electric furnace, etc. -- although -- it is adopted suitably.

[0051]In this invention, what carried out activation of the spherical difficulty graphitized carbon especially is preferred. That this can carry out activation of the difficulty graphitized carbon easily by either gas activation or chemical activation, and the activated carbon of high specific surface area is obtained, and difficulty graphitized carbon, As called hard carbon, since the activated carbon which carried out activation of this has the strong intensity of particles, in the manufacturing process and electrode formation process of activated carbon, it is because there is little breakage of a spherical particle.

[0052]In this invention, the actual carbon ratio at the time of carbonization (carbonization yield) is high, and material cost is cheap, and also especially a desirable thing from the ability of spherical resin to be formed easily, It is spherical phenol resin among the charges of a difficulty graphitized carbon material, and the spherical activated carbon produced by carrying out activation of the difficulty graphitized carbon which carbonized this is mentioned as most desirable thing.

[0053]Easily, as spherical phenol resin, the thing of the particle diameter of the request marketed is available, and about the manufacturing method of spherical phenol resin. Since various methods are proposed, the things (for example, JP,4-159320,A, JP,10-236807,A, JP,11-1314,A, JP,11-116217,A, JP,11-116648,A, etc.) to manufacture according to these are possible.

[0054]For example, spherical phenol is obtained heating and by making it harden, using the concomitant use catalyst of an alkaline metal catalyst or an alkaline metal catalyst, and an amine catalyst, and agitating phenols and aldehyde under existence of suspension stabilizer in water, an organic solvent, or the mixed solvent of water and an organic solvent. They are close to a real ball, and since the particle size distribution of the

particles by this method is also comparatively sharp, they are preferred.

[0055]As suspension stabilizer here Polyvinyl alcohol, hydroxymethylcellulose, Hydroxyethyl cellulose, soluble starch, gum arabic, methyl cellulose, methyl cellulose, etc. are used, and suspension stabilizer is considered that the surroundings of phenol resin are covered, micell is formed and a spherical particle is formed.

[0056]Change of synthetic conditions, such as churning conditions and concentration of suspension stabilizer, can perform control of particle diameter. For example, since the diameter of a grain to which an agitating speed is made to increase, or the diameter of a grain to which the concentration of suspension stabilizer becomes high becomes small, and an agitating speed is reduced, or the concentration of suspension stabilizer becomes low becomes large, Spherical phenol resin of the particle diameter corresponding to the mean particle diameter of 1-10 micrometers which can change particle diameter in 0.5-2,000 micrometers, and is specified by this invention can be obtained easily.

[0057]It is considered as spherical activated carbon by carrying out activation of the spherical carbonized body produced by carbonizing such spherical phenol resin etc.

[0058]Activation is a process which grows and develops more the pore structure of the solid carbonized body generated by the carbonization process at the fine structure.

Although activation in particular is not limited and can perform either gas activation or drugs activation fundamentally, in order to fully demonstrate the feature of the activated carbon of this invention, it mixes carbon with chemical activation, especially an alkali metal compound, and heating and the alkali activation to calcinate are preferred.

[0059]As an alkali metal compound, although alkali carbonate, such as potassium carbonate and sodium carbonate, can also be used, It is preferred to use more than a kind of alkali metal hydroxide, such as a potassium hydrate, sodium hydroxide, lithium hydroxide, rubidium hydroxide, and cesium hydroxide, and especially a potassium hydrate is the most preferred.

[0060]0.2-5.0-times-the-amount addition and mixing of such an alkali metal compound are done with a mass ratio to a carbonized body, and more than the melting point of alkali metal hydroxide heats it under non-oxidizing quality nature atmosphere from 30 minutes in a 400-900 °C temperature requirement 300-1,000 °C for 5 hours preferably. At this temperature, an alkali metal compound corrodes a carbonized body powerfully chemically, and emits carbon monoxide and carbon dioxide, and the porous structure which progressed intricately is formed into a carbonized body.

[0061]As for the carbonized body after the end of alkali activation, it is preferred to establish the washing process which rinses, washes an alkali component, neutralizes with chloride etc., rinses again, and washes chloride. It fully dries and the carbonized body which performed the washing process serves as spherical activated carbon in this invention.

[0062]In an activation process, although gas activation can also be performed, In that case, 500-1,000 °C of carbonized bodies are preferably heated in a 700-1,000 °C temperature requirement for 5 minutes - about 10 hours under the activation gas atmosphere of the weak acid voltinism containing any one or more sorts, such as a steam, carbon dioxide (combustion gas), oxygen, hydrogen chloride, and chlorine. The unsystematized portion in a carbonized body, etc. carry out a catalytic reaction to these gases, decomposition consumption is carried out selectively, and detailed porous structure is formed.

[0063]An activation process can also be carried out combining the above-mentioned alkali activation and gas activation. the device in particular that performs activation cannot be limited and the same device as what was used by carbonization can be used -- both the rotary kiln of a fixed-bed heating furnace, a fluid bed heating furnace, a moving bed heating furnace, an inner heat type, or an outside heat type, an electric furnace, etc. -- although -- it is adopted suitably.

[0064]The spherical activated carbon in this invention belongs under the category of the impalpable powder whose mean particle diameter is 1-10 micrometers, and for this manufacture, Use the charge of a spherical carbon material of particle diameter of this level from the point in time of a starting carbon material, and this globular form shape has been held. It is preferred carbonization and to carry out activation and to consider it as the granular active carbon of the above-mentioned particle diameter, and as for the mechanically ground with the already described angle or the problem of kurtosis generating, while being a process, it is fundamentally desirable not to carry out.

[0065]However, from the start of a process, when dealing with this impalpable powder, the problem accompanying handling of impalpable powder of scattering and **** of the impalpable powder in a carbonization process or an activation process, filtration, the difficulty of the handling at the time of washing, etc. cannot ignore.

[0066]In such a case, impalpable powder (a primary particle or primary particle powder is called hereafter.) at the suitable time. It can corn in the size which is a grade without problems, such as scattering and ****, a carbonization process and an activation process can be performed about the granulation article concerned, and, finally a method which cracks this granulation article even to a primary particle can be adopted by crack operation.

[0067]Specifically, this primary particle is corned in the stage which obtained spherical phenol resin etc., or the stage which carbonized this and obtained the spherical carbonized body.

[0068]As for a granulation, it is desirable to be preferably based on the rolling granulation by the granulation mechanism of comparatively weak adhesion and cohesive force also by the compression granulation and piston granulation by a granulation mechanism of compression stress, from a point of the ease which can finally be again cracked to a primary particle, although it is good.

[0069]When based on a rolling granulation, from the upper part of a mixing vessel or the rotating-drum (rolling drum) type granulator leaned and arranged, or a rotation bread type granulator, Supply the primary particle powder which consists of phenol resin or its carbonized body, and rolling and churning of are done, About 0.5-5 mm is made to coarse-particle-ize by spraying on the rolling concerned and the primary particle powder to agitate by using solution, such as liquefied phenol resin, a liquefied pitch, polyvinyl alcohol, carboxymethyl cellulose, and gelatin, as a binder.

[0070]A carbonization process and an activation process are performed by the conditions already described about the these-corned coarse particle according to the primary particle. With suitable disintegrator, without crushing the shape of the primary particle, the coarse particle which is the aggregate of the spherical activated carbon which is the mean particle diameter of 1-10 micrometers obtained in this way is cracked, and let it be spherical activated carbon with a mean particle diameter of 1-10 micrometers which can set this invention.

[0071]As an electrolysis solution of the electric double layer capacitor of this invention, fundamentally, although it is usable in each of a drainage system electrolysis solution and an organic system electrolysis solution, when especially an organic system electrolysis solution is used, the amount of energy stored per unit volume increases, and it is suitable. It is because in the case of an organic system electrolysis solution decomposition potential is more than twice as high as a drainage system electrolysis solution, so it becomes more advantageous than a drainage system electrolysis solution about the energy density proportional to $1/2$ of the square of voltage, and the product of electric capacity.

[0072]The electrode material of the electric double layer capacitor of this invention adds addition-of-conductivity material to the above-mentioned spherical activated carbon particle, polymers system binding material, and can preferably in more detail, and is constituted. This electrode kneads addition-of-conductivity material under existence of solvents, such as alcohol, as preferably as the powder of a carbonaceous material, and binding material, such as PTFE, for example, Preferably, roll pressure Nobu and after pressing, fabricating to an electrode sheet and drying, it is obtained by carrying out uniting to a charge collector via electroconductive glue etc. The rolled electrode sheet may be extended further.

[0073]Addition-of-conductivity material can be preferably mixed with a solvent, and it may be considered as an activated carbon slurry, and can also be considered as a spherical activated carbon particle, binding material, and the electrode that carried out coating of this slurry on the charge collector, was dried and carried out uniting to the charge collector, and this may be rolled further.

[0074]As already stated, in the work process of this rolling and press, PTFE changes to textiles shape and shuts up spherical activated carbon etc. between these textiles.

[0075]As a solvent which forms an activated carbon slurry, what can dissolve the above-mentioned binding material is preferred, N-methyl pyrrolidone, dimethylformamide, toluene, xylene, isophorone, methyl ethyl ketone, ethyl acetate, methyl acetate, ethyl acetate, dimethyl phthalate, methanol, ethanol, isopropanol, butanol, water, etc. are chosen suitably.

[0076]What is necessary is just a corrosive resistant conductor electrochemically and chemically as a charge collector of an electrode, and metal, such as stainless steel, aluminum, titanium, tantalum, and nickel, is used. Especially, stainless steel and aluminum are charge collectors desirable by both sides of performance and a price, and especially aluminum is the most preferred from electrical resistance being small.

[0077]Foil may be sufficient as the shape of a charge collector, and the network and wool yarn of nickel, the foam metal of aluminum, or stainless steel which have the three-dimensional structure may be sufficient as it.

[0078]Although it can be publicly known in itself or a well-known drainage system or organic system electrolysis solution can be used as an electrolysis solution of the electric double layer capacitor of this invention, the most desirable result is obtained when an organic system electrolysis solution is used.

[0079]As an organic system solvent, electrochemically Stable ethylene carbonate, propylene carbonate, Butylene carbonate, gamma-butyrolactone, sulfolane, a sulfolane derivative, 3-methyl sulfolane, 1,2-dimethoxyethane, acetonitrile, Glutaronitrile, valeronitrile, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, The solvent which consists of one

or more sorts chosen from a tetrahydrofuran, dimethoxyethane, methyl formate, dimethyl carbonate, diethyl carbonate, or ethyl methyl carbonate is preferred. These can also be mixed and used.

[0080]As an electrolyte of an organic system electrolysis solution, they are $R^1R^2R^3R^4N^+$ or $R^1R^2R^3R^4P^+$ (R^1 , R^2 , R^3 , and R^4). The alkyl group of the carbon numbers 1-6 is shown independently, respectively. The 4th class onium cation expressed, BF_4^- , PF_4^- , ClO_4^- , $CF_3SO_3^-$ or $(SO_2R^5)(SO_2R^6)N^-(R^5 \text{ and } R^6)$ the alkyl group or alkylene group of the carbon numbers 1-4 may be shown independently, respectively, and R^5 and R^6 may form the ring. from -- the salt which consists of an anion chosen is preferred.

[0081]Concrete for example, $(C_2H_5)_4NBF_4$, $(C_2H_5)_3(CH_3)NBF_4$, $(C_2H_5)_4PBF_4$, $3(CH_3)PBF_4$, etc. are mentioned as a desirable thing. As for the concentration of these salts in an electrolysis solution, it is preferred to consider it as 0.1 - 2.5 mol/l and about further 0.5-2 mol/l.

[0082]In this invention, a polypropylene fiber nonwoven fabric, a glass fiber nonwoven fabric, synthetic cellulose paper, etc. can use it conveniently as a separator inserted between an anode and a negative electrode, for example.

[0083]The coin type which the electric double layer capacitor of this invention made pass a separator between the sheet like electrodes of a couple, and was accommodated in metal casing with the electrolysis solution, Any composition, such as a wound type which winds the anode and negative electrode of a couple via a separator, and a lamination type which accumulated many sheet like electrodes via the separator, can be taken.

[0084]

[Example]Hereafter, an example and a comparative example explain this invention concretely.

[Example 1]

[0085](1) The spherical phenol resin produced by carrying out the emulsion polymerization of the formaldehyde to phenol under churning in the solution containing an alkaline polymerization catalyst and suspension stabilizer was carbonized at 700 °C in nitrogen for 2 hours, and the spherical carbonized body was obtained.

[0086]Next, after having mixed the spherical carbonized body concerned and potassium hydrate (it carries out abbreviated to KOH hereafter.) so that it might be set to 1:3 with a mass ratio, and putting into the crucibles of silver, temperature up was carried out to 850 °C with the heating rate of 250 °C/h under the nitrogen air current, it held at 850 °C for 2 hours, and activation was performed. After the activation article fully carried out neutralization processing with the chloride of 0.1N after washing with ion exchange water, ion exchange water fully washed it further. The washed activation article was dried in a 250 °C vacuum for 5 hours, and spherical activated carbon with a mean particle diameter of 5 micrometers was obtained. 2,000m²/g and the pore volume of the specific surface area of this activated carbon were 0.9cm³/g. When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.97.

[0087]As the activated carbon obtained next and addition-of-conductivity material, (2) Furnace black (Ketchen black EC by a Ketchen black international company), And it kneaded adding ethanol as a binding material into the mixture which set PTFE to 8:1:1 with the mass ratio, and the 0.20-mm-thick electrode sheet was obtained by roll pressure

Nobu. Vacuum drying of this was carried out at 200 °C for 10 hours. Next, when the electrode of two sheets 20 mm in diameter was pierced from this sheet, weight was measured and the bulk density of the electrode was computed from the relation between an outside dimension and weight in the dried air, it was 0.68g/cm³.

[0088]Next, these electrodes were used as the anode and the negative electrode, and the aluminium sheet which is a charge collector, respectively was pasted with the electroconductive glue of a black lead system.

[0089](3) The electrode was impregnated with the propylene carbonate solution which contains (C₂H₅)₃(CH₃) NBF₄ of the concentration of 1 mol / l in dry argon atmosphere after acting as truth air-drying Misao of the anode and negative electrode which were pasted up on the aluminium sheet at 250 °C for 4 hours. Subsequently, the anode and the negative electrode were made to counter via the nonwoven fabric separator made from polypropylene, and it inserted into the glass plate of two sheets, and bound tight and fixed by the constant pressure, and the element was formed.

[0090]Next, it changed into the state where the above-mentioned element was thoroughly dipped in the propylene carbonate solution containing (C₂H₅)₃(CH₃) NBF₄ of the concentration of 1 mol / l, and the model type capacitor cell was constituted.

[0091](4) The voltage of 2.5V was impressed to the model type capacitor cell, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 3.0F and 2.0ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0092]The electric capacity and internal resistance after a 3,000 cycle repetition and 3,000 cycles were measured for the charge and discharge by the constant current of 1A between 0-2.5V in a 40 °C thermostat about this capacitor, and the rate of a performance change before and behind a cycle test estimated long term reliability. The result was shown in Table 1.

[0093][Example 2]

(1) Spherical activated carbon with a mean particle diameter of 3 micrometers was obtained like Example 1 except having made the agitating speed of the mixed liquor at the time of the emulsion polymerization of phenol resin into twice Example 1. The specific surface area of this activated carbon was 2,050m²/g, and pore volume was 0.91cm³/g. When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.96.

[0094](2) When the electrode was fabricated completely like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured, it was 0.7g/cm³.

[0095]The model type capacitor cell was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 3.4F and 2.1ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0096]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this] Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0097][Example 3]

(1) The spherical carbonized body was obtained by the same method as Example 1 except

having changed the concentration of the suspension stabilizer of the mixed liquor at the time of the emulsion polymerization of phenol resin by 0.8 time the Example 1.

[0098]While the water-soluble resole resin diluted to 10% of solid content while agitating the obtained spherical carbonized body using the small impeller type mixer was dropped every in small quantities as a binder, churning was continued, and it corned to granularity with a mean particle diameter of 3 mm. Furthermore, this granulation thing was heated in a 500 °C nitrogen atmosphere, and resole resin was carbonized. This carbonized body was heated at 850 °C under a steam atmosphere in the small rotary kiln for 4 hours, and activation treatment was carried out. The granulation thing which activation completed was cracked to the primary particle using the cutter mill, and granular active carbon with a mean particle diameter of 10 micrometers was obtained. The specific surface area of this granular active carbon was 1,800m²/g, and pore volume was 0.88cm³/g. When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.85.

[0099](2) When the electrode was fabricated like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured, it was 0.62g/cm³.

[0100]The model type capacitor cell was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 2.7F and 1.9ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0101]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this] Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0102][Comparative example 1]

(1) The spherical carbonized body was obtained by the same method as Example 1 except having changed the concentration of the suspension stabilizer of the mixed liquor at the time of spherical-phenol-resin composition by 0.3 time the Example 1.

[0103]Like Example 1, alkali activation of the obtained spheroidal carbide was carried out, it was washed and ***** (ed) using KOH, and spherical activated carbon with a mean particle diameter of 25 micrometers was obtained. 1,950m²/g and the pore volume of the specific surface area of this activated carbon were 0.92cm³/g. When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.98.

[0104](2) When the electrode was fabricated like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured, it was 0.48g/cm³.

[0105]The model type capacitor cell was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 2.0F and 1.9ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0106]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this] Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0107][Comparative example 2]

(1) The tetramethylen hexamine of 10 mass % was added as a hardening agent to novolac type phenol resin which is a charge of a difficulty graphitized carbon material, and it fully mixed. Next, temperature up of this powder mixture was carried out to 200 °C with the heating rate of 200 °C/h in atmospheric air, it held at 200 °C for 2 hours, and the hardening article was obtained. The obtained hardening article was carbonized completely like Example 1, and the massive carbonized body was obtained. This carbonized body was crushed with the hammermill and it was considered as the carbon grain with a mean particle diameter of 3 mm. Next, this carbon grain was ground after activation and washing using the ball mill like Example 1, and activated carbon with a mean particle diameter of 5 micrometers was obtained. The specific surface area of this activated carbon was 2,300m²/g, and pore volume was 1.2cm³/g. When this activated carbon was observed with the scanning electron microscope, the spherical particle was the crushing powder which was not contained at all but had kurtosis with all the irregular particles.

[0108]When this activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.72.

[0109](2) When the electrode was fabricated like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured, it was 0.52g/cm³.

[0110]The model type capacitor cell was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 2.2F and 2.0ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0111]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this] Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0112][Comparative example 3]

(1) The spherical carbonized body was obtained by the same method as Example 1 except having changed the concentration of the suspension stabilizer of the mixed liquor at the time of spherical-phenol-resin composition by 8.0 times the Example 1.

[0113]Alkali activation of the obtained spherical carbonized body was carried out using KOH like Example 1, it washed and dried and spherical activated carbon with a mean particle diameter of 0.5 micrometer was obtained. 2,200m²/g and the pore volume of the specific surface area of this activated carbon were 1.13cm³/g. When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.97.

[0114](2) When the electrode was fabricated like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured, it was 0.80g/cm³.

[0115]The model type capacitor cell was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 2.5F and 3.6ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0116]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this]

Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0117][Comparative example 4]

(1) Spherical activated carbon with a mean particle diameter of 3 micrometers was obtained on the same conditions as Example 2 except activation temperature having been 950 *. The specific surface area of the obtained activated carbon is 2,800m²/g.

Pore volume was 1.6cm³/g.

When this spherical activated carbon was observed with the scanning electron microscope and image analysis by a computer was conducted about 100 or more particles with a particle diameter of 1 micrometers or more, the average value of the circularity of each particle was 0.98.

[0118](2) 0.42 g was /cm³, when the electrode was fabricated like Example 1 using the obtained spherical activated carbon and density was measured.

[0119]The coin type electric double layer capacitor was produced like Example 1 using this electrode, the voltage of 2.5V was impressed, and electric capacity (synthetic capacity of positive and negative poles) and internal resistance were measured. As a result, electric capacity and internal resistance were 1.9F and 1.7ohm, respectively. The result was summarized in Table 1 and shown.

[0120]The charge and discharge test of 3,000 cycles was done like [capacitor / this] Example 1, and long term reliability was evaluated. The result was shown in Table 1.

[0121]

[Table 1]

| | | 球状活性炭物性 | | | | 電極/キャパシタ特性 | | | 充放電試験結果 | |
|-------------|---|------------|----------------------------|---------------------------|----------|--------------------------|-----------|-----------|--------------|--------------|
| 番号 | | 平均粒径 μm | 細孔容積 cm ³ /g | 比表面積 m ² /g | 円形度 — | 炭密度 g/cm ³ | 静電容量 F | 内部抵抗 Ω | 静電容量 変化率% | 内部抵抗 変化率% |
| 実 施 例 | 1 | 5 | 0.9 | 2000 | 0.97 | 0.68 | 3.0 | 2.0 | -10 | +10 |
| | 2 | 3 | 0.91 | 2050 | 0.96 | 0.7 | 3.4 | 2.1 | -5 | +15 |
| | 3 | 10 | 0.88 | 1800 | 0.85 | 0.62 | 2.7 | 1.9 | -12 | +8 |
| 比 較 例 | 1 | 25 | 0.92 | 1950 | 0.98 | 0.48 | 2.0 | 1.9 | -15 | +20 |
| | 2 | 5 | 1.2 | 2300 | 0.72 | 0.52 | 2.2 | 2.0 | -25 | +35 |
| | 3 | 0.5 | 1.13 | 2200 | 0.97 | 0.80 | 2.5 | 3.6 | -12 | +16 |
| | 4 | 3 | 1.6 | 2800 | 0.98 | 0.42 | 1.9 | 1.7 | -18 | +12 |

[0122]

[Effect of the Invention]The electrode of this invention is a high-density electrode which uses the spherical activated carbon of specific particle diameter as an electrode material. The outstanding characteristic that the electric double layer capacitor using this high-density electrode has the high electric capacity per volume, and internal resistance is low is shown.